

На правах рукописи

Ищенко Алексей Владимирович

ФОТО- И РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ ДВОЙНЫХ ВАНАДАТОВ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики в ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Шульгин Борис Владимирович
Научный консультант:	кандидат физико-математических наук, доцент Черепанов Александр Николаевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Соколов Виктор Иванович, доктор химических наук, профессор Дмитриенко Александр Олегович
Ведущая организация:	Институт электрофизики Уральского отделения РАН

Защита состоится 19 ноября 2010 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I главного учебного корпуса (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направить по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан 15 октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
проф., д-р физ.-мат. наук

Г.И. Пилипенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одна из актуальных проблем физики конденсированного состояния связана с поиском и разработкой люминесцентных материалов, пригодных для создания эффективных источников света и радиационных детекторных материалов нового поколения. Значительная доля используемых сегодня люминесцентных материалов создана на базе оксидных соединений со сложными анионами, отлично зарекомендовавшими себя в качестве сенсорных сред сцинтилляционной и термолюминесцентной техники, активных сред квантовой, интегральной, нелинейной и силовой оптики, ап-конверсионных (up-conversion) сред, а также материалов для производства светодиодных систем.

Среди оксидных систем со сложным анионами материалы на базе простых ванадатов получили наиболее широкое распространение благодаря своим уникальным люминесцентным характеристикам. На основе ортованадатов элементов II и III групп таблицы Менделеева разработаны люминофоры с красным свечением для цветного телевидения ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$), активные среды для лазеров ($\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$), люминесцентные экраны со спектром свечения в синем ((Y, Gd, Lu) VO_4 , $\lambda = 470\text{--}480$ нм), зеленом (ScVO_4 , $\lambda = 510\text{--}520$ нм) и красном (LuVO_4 , $\lambda = 600\text{--}610$ нм) диапазонах. На базе ванадата GdVO_4 предложены материалы волоконной оптики. Из ванадатов CsVO_3 и RbVO_3 созданы нанопокрывтия на полимерной основе с квантовым выходом до 87 %, предназначенные для новых бестеневых источников белого света с адаптированными для человеческого глаза характеристиками.

Последние успехи в области создания оксидных систем со сложными анионами показали принципиальную возможность синтеза нового класса неорганических люминофоров – сложных двойных ванадатов с катионными подрешетками из элементов I и II групп таблицы Менделеева, которые наравне с перечисленными выше простыми ванадатами представляют интерес для создания эффективных люминесцентных материалов. Выполненные нами пилотные исследования новых, впервые синтезированных и ранее не изучавшихся двойных ванадатов показали, что они обладают интенсивной широкополосной люминесценцией в видимой и ближней ИК-областях, что актуально для создания источников белого света с адаптированными для человеческого глаза цветовыми характеристиками, а также эффективных радиационных детекторных материалов. Систематические исследования двойных ванадатов с катионными подрешетками из элементов I и II групп таблицы Менделеева ранее не проводились.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и в рамках гранта НИР «Новые перспективные люминесцентные материалы» (проект «У.М.Н.И.К.»).

Цель и задачи исследования. В плане расширения круга поиска новых эффективных люминесцентных материалов для различных нужд и приложений на основе ванадатов необходимо провести исследования процессов фото- и радиолюминесценции, электронной структуры и диссипативных процессов, включая светозапасание, новых, впервые синтезированных и ранее не изученных двойных тетраметаванадатов вида $M^I_2Sr(VO_3)_4$ ($M^I = Na, K, Rb, Cs$), $Na_2Ca(VO_3)_4$, $Ag_2M^{II}(VO_3)_4$ (где $M^{II} = Ca, Sr$), гексаметаванадатов вида $K_4Sr(VO_3)_6$ и $M^I_4Ba(VO_3)_6$ (где $M^I = K, Rb, Cs$), пированадатов вида $K_2MgV_2O_7$, $M^I_2CaV_2O_7$ (где $M^I = K, Rb, Cs$), $M^I_2ZnV_2O_7$ (где $M^I = Na, K, Rb$), ортованадатов вида $KSrVO_4$ и $RbM^{II}VO_4$ (где $M^{II} = Ca, Sr, Ba$).

Намеченные поисковые исследования связаны с решением следующих задач:

- систематическое измерение, обработка и анализ спектров фото- (ФЛ), рентгено- (РЛ), импульсной катодо- (ИКЛ) и ионолюминесценции (ИЛ) новых двойных ванадатов;
- изучение закономерностей влияния кристаллической структуры и состава новых двойных ванадатов на характеристики их люминесценции;
- измерение и анализ кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) новых двойных ванадатов. Уточнение математического аппарата для анализа кривых ТСЛ и определения характеристик центров захвата носителей заряда;
- квантово-химическое моделирование дефектных и бездефектных структур и расчет энергетических спектров новых двойных ванадатов;
- построение моделей центров свечения и процессов диссипации электронных возбуждений в новых двойных ванадатах, их обоснование и подтверждение экспериментальными результатами.

Научная новизна

1. Впервые систематически исследованы люминесцентные свойства новых двойных ванадатов при различных условиях возбуждения с использованием импульсных электронных пучков, циклотронных пучков ионов He^+ , а также излучения УФ, ВУФ и рентгеновского диапазонов. Установлено влияние температуры, катионного состава и кристаллической структуры на спектральные характеристики фото- и радиолюминесценции новых двойных ванадатов.

2. Впервые проведен анализ полос люминесценции новых двойных ванадатов с применением методов численного моделирования с прогрессивным критерием оценки точности результата на базе технологии электронных таблиц.

3. Впервые исследованы ТСЛ новых двойных ванадатов. Впервые применена модифицированная математическая модель кинетики релаксационных процессов для анализа ТСЛ. Определены основные характеристики центров захвата носителей заряда: энергия активации ловушек, значение частотных факторов, вид кинетики процессов.

4. Посредством квантово-химических расчетов в рамках метода DFT идеальных и дефектных структур новых двойных ванадатов установлено, что в двойных ванадатах валентная зона формируется за счет сильно гибридованных 2p орбиталей ионов кислорода, а зона проводимости – за счет 3d орбиталей ионов ванадия. Установлено, что электронный переход $O2p \rightarrow V3d$ ответственен за возбуждение люминесценции.

5. Предложена расширенная схема диссипации электронных возбуждений в новых двойных ванадатах и связанные с ней модели центров свечения.

Практическая значимость работы

1. Предложен состав нового люминофора и способ его получения на основе серебросодержащих ванадатов со свечением в красном и ближнем инфракрасном диапазонах (патент РФ №2336294 от 20.10.2008 г.).

2. Для проведения первичных экспериментов по возбуждению люминесценции ванадатов предложен новый излучатель ВУФ-диапазона (патент РФ №2277234 от 27.05.2006 г.)

3. Полученные в исследовании сведения о спектрах фото- и радиолюминесценции, спектрах возбуждения, кривых термовысвечивания, кинетических и цветовых характеристиках 22 новых индивидуальных соединений двойных ванадатов носят справочный характер и могут быть использованы в статьях, обзорах и монографиях по данной тематике.

4. Указано на перспективность применения ванадатов в качестве люминофоров для неорганических светоизлучающих диодов с белым свечением, а также в качестве добавок к органическим светодиодам (OLED).

5. Предложено использовать кристаллофосфоры на основе двойных ванадатов в качестве ТЛД детекторов сопровождения ВТСП элементов и конструкций, работающих в радиационных полях.

Защищаемые положения

На защиту выносятся результаты систематических исследований радиационно-оптических свойств (спектрально-кинетические характеристики спектров собственной фото-, рентгено-, импульсной катодо- и ионOLUMИнесценции, а также характеристики процессов светозапасания под действием радиации) новых

двойных тетрамета-, гексамета-, пиро- и ортованадатов, которые сводятся к ниже следующим основным положениям

1. Для новых двойных ванадатов характерна неэлементарность полос собственной фото- и радиолюминесценции, при этом интенсивность люминесценции (световыход), позиции максимумов полос свечения и полос возбуждения, полуширины полос свечения и цветовые координаты закономерно зависят от катионного состава подклассов двойных ванадатов, их структурных параметров и от вида возбуждения. Обнаруженный эффект аномального смещения максимумов спектров люминесценции двойных ванадатов при понижении температуры объясняется различной температурной зависимостью вероятности излучательной релаксации элементарных компонентов конкурирующих подполос свечения.

2. Термостимулированная люминесценция двойных ванадатов, связанная с процессами диссипации электронных возбуждений, вызванных радиацией, при температурах ниже комнатной обусловлена в основном электронными возбуждениями дырочных парамагнитных кислородных центров $O^{\cdot -}$. Пики ТСЛ при температуре выше комнатной могут быть связаны с электронными ловушечными центрами в виде нейтральных кислородных вакансий.

3. Собственная люминесценция двойных ванадатов связана с излучательным переходом в основное синглетное состояние $[VO_4]^{3-}$ -центра, находящегося в возбужденном триплетном состоянии, образующемся после безызлучательного релаксационного взаимодействия дырочного $O^{\cdot -}$ -центра со свободным или квазисвободным электроном. Возбуждение люминесценции двойных ванадатов осуществляется путем переноса электрона с 2р-орбиталей кислорода на вакантные 3d-уровни ванадия. Предложенная схема для процессов собственной люминесценции в ванадатах учитывает также эффекты фотопроводимости и фотокатализа.

4. В двойных ванадатах валентная зона формируется за счет сильно гибридизованных 2р орбиталей ионов кислорода, а зона проводимости – за счет 3d орбиталей ионов ванадия. Возбуждение люминесценции в ванадатах связано с межзонным переносом заряда $O2p \rightarrow V3d$. В тетрамета- и гексаметаванадатах нейтральные кислородные вакансии ответственны за появление дополнительных электронных состояний в запрещенной зоне этих соединений, при этом глубина залегания заполненных энергетических уровней нейтральных кислородных вакансий больше у дефекта в позиции мостикового иона, нежели у дефекта в позиции терминального иона кислорода в ванадийкислородном тетраэдре $[VO_4]^{3-}$.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: 13-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-13 (Томск, 2006); 8-й Международной конференции по неорганическим сцинтилляторам и их применению в науке и промышленности (Украина, Харьков, 2006); 12-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков (Новосибирск, 2006); 4-й Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006); 10-й Международной конференции по радиационным дефектам в диэлектриках (Италия, Милан, 2006); 6-й Международной конференции по неорганическим материалам (Германия, Дрезден, 2008); 4-м Уральском семинаре с международным участием «Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений ТТД-2008» (Екатеринбург, 2008); 10-й Международной конференции по неорганическим сцинтилляторам и их промышленному применению SCINT-2009 (Korea, Jeju, 2009); 14-й Международной конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-14 (Казахстан, Астана, 2009).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 26 научных работах, в том числе в 8 статьях в реферируемых российских и зарубежных периодических научных изданиях, а также в монографии. Результаты работы защищены патентом РФ на изобретение.

Личный вклад автора. С непосредственным участием автора выполнены все измерения, кроме ВУФ-спектроскопических исследований на накопителе DESY. Обработка и анализ всех экспериментальных данных (включая ВУФ-данные), их интерпретация в рамках новых моделей, разработка самих моделей, подготовка научных публикаций для печати, а также формулировка защищаемых положений и выводов по диссертации проведены автором. Анализ результатов квантово-химических расчетов, выполненных в рамках совместных работ с А. Н. Руденко и А. Л. Ивановским, проведен автором работы.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем диссертации – 229 страниц текста, включая 149 рисунков, 26 таблиц и список литературы, содержащий 244 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы исследований, сформулирована цель работы, отражены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлены защищаемые положения и личный вклад автора.

В первой главе проведен обзор люминесцентных свойств известных ранее синтезированных простых и сложных ванадатов. Показано, что в области исследования люминесцентных свойств и диссипации электронных возбуждений для некоторых индивидуальных соединений ванадатов имеется ряд нерешенных задач: не решен вопрос о процессах, протекающих при светозапасании и люминесценции ванадатов, отсутствуют данные о моделях центров захвата носителей заряда в ванадатах, полностью отсутствуют сведения о люминесцентных свойствах новых двойных ванадатов, исследуемых в настоящей работе. На основе проведенного обзора определены основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание объектов исследования – впервые синтезированных двойных ванадатов (табл. 1), кратко изложены метод их получения, кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства. В главе представлены также сведения об используемом измерительном оборудовании, включая модернизированную автором установку для измерения спектров ФЛ, и основных методах обработки экспериментальных результатов.

Таблица 1

Список исследованных ванадатов

Тетраметаванадаты	Гексаметаванадаты
$M^I_2Ca(VO_3)_4$, $M^I = Na, Ag$ $M^I_2Sr(VO_3)_4$, $M^I = Na, K, Rb, Cs, Ag$	$K_4Sr(VO_3)_6$ $M^I_4Ba(VO_3)_6$, $M^I = K, Rb, Cs$
Пированадаты	Ортованадаты
$K_2MgV_2O_7$ $M^I_2CaV_2O_7$, $M^I = K, Rb, Cs$ $M^I_2ZnV_2O_7$, $M^I = Na, K, Rb$	$KSrVO_4$ $RbM^{II}VO_4$, $M^{II} = Ca, Sr, Ba$

В третьей главе описаны результаты экспериментальных исследований ФЛ, РЛ, ИКЛ и ИЛ новых двойных ванадатов и проведен их сопоставительный анализ. Глава содержит четыре раздела, посвященных отдельным группам двойных ванадатов: тетрамета-, гексамета-, пиро- и ортованадатам.

Тетра- и гексаметаванадаты. Для спектров ФЛ этих соединений наблюдается зависимость формы спектра от длины волны возбуждающего света. Обнаружен эффект аномального красного смещения максимума спектров ФЛ при понижении температуры образцов с 300 до 80 К, который объясняется наличием, как минимум, двух компонент свечения в спектре, располагающихся в сине-зеленой и красно-желтой областях, что подтверждается с помощью многопараметрической процедуры разложения спектров на составляющие. При понижении температуры происходит перераспределение интенсивностей компонент таким образом, что максимум суммарного спектра ФЛ сдвигается в

сторону больших длин волн. Обнаружены также особенности люминесценции, связанные с кристаллической структурой двойных ванадатов, в частности с радиусами одно- и двухвалентных катионов. При ФЛ и ИКЛ увеличение радиуса одновалентного катиона ведет к сдвигу максимума спектра люминесценции в сторону меньших длин волн, а при возбуждении рентгеновским излучением – в сторону больших длин волн (только для тетраметаванадатов). При этом происходит и уменьшение полуширины спектра, что в совокупности приводит к изменению координат цветности в сторону белого цвета. Вышеприведенные особенности указывают на различное поведение конкурирующих компонент полосы люминесценции в зависимости от вида возбуждения.

Обнаружена зависимость световыхода от радиуса одновалентного катиона. При увеличении ионного радиуса ($\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$) расстояние от катиона до ионов кислорода во второй координационной сфере начинает уменьшаться, и происходит увеличение координационного числа, что сопровождается одновременным поворотом ванадий-кислородных тетраэдров относительно друг друга. В результате таких изменений кристаллическая решетка тетраметаванадатов из низкосимметричной структуры в $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ преобразуется в структуру с более высокосимметричной пространственной группой с меньшим объемом элементарной ячейки в $\text{Cs}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$. Для высокосимметричных структур характерно меньшее количество мод колебаний кристаллической решетки, а также большая устойчивость к появлению точечных дефектов. В спектрах люминесценции гексаметаванадатов отмечаются аналогичные зависимости, за исключением зависимости смещения позиции максимумов с увеличением радиуса одновалентного катиона.

В спектрах ИЛ гексаметаванадатов наблюдаются три основные полосы с максимумами при 473–478, 549–564, 632–648 нм. Типичные спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (ВФЛ) тетрамета- и гексаметаванадатов приведены на рис. 1 на примере соединений $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ и $\text{K}_4\text{Sr}(\text{VO}_3)_6$.

Для соединений вида $\text{Ag}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{VO}_3)_4$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) выявлены особенности: существенно меньший, чем у других ванадатов, световыход люминесценции, более простые спектры ВФЛ, полоса свечения при 695 нм с максимумом возбуждения в области основного максимума люминесценции при 520–530 нм.

Пированадаты. Типичные спектры люминесценции для пированадатов при УФ и ВУФ возбуждении приведены на рис. 2. Для пированадатов также отмечаются описанные выше явления и закономерности. Отличительной особенностью спектра ФЛ пированадата $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ при 10 К (см. рис. 2)

является наличие колебательной структуры. По оценкам, энергия оптического фонона равна 862 см^{-1} , что соответствует центрально-симметричной моде колебаний ванадий-кислородных тетраэдров и свидетельствует о наличии сильного электрон-фононного взаимодействия в этих системах. У пированадатов s-элементов ($\text{Na}_2\text{MgV}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ и $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$) наблюдается увеличение интенсивности люминесценции по мере увеличения ионного радиуса щелочного металла. Самой интенсивной люминесценцией обладает соединение пированадат $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$.

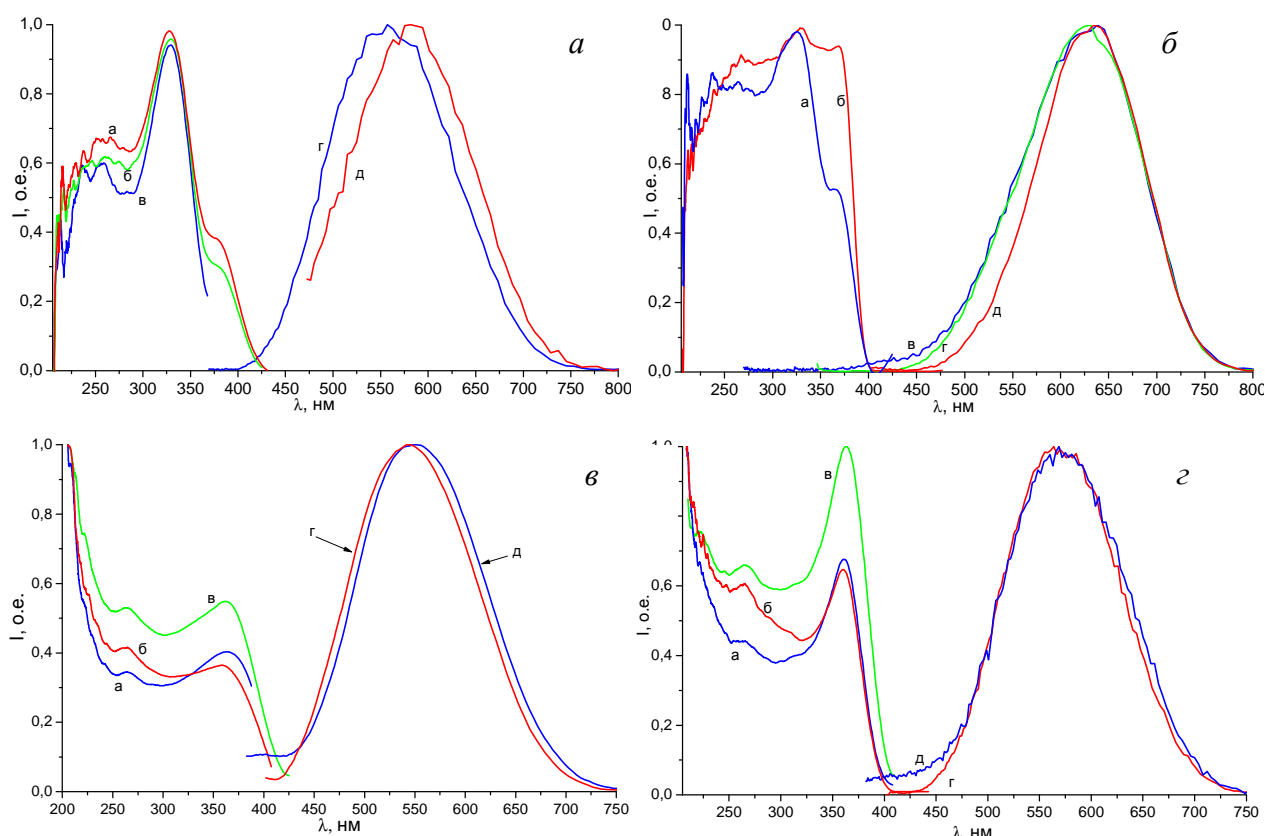


Рис. 1. Типичные спектры ВФЛ и ФЛ тетрамета- и гексаметаванадатов на примере соединений $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ (а, б) и $\text{K}_4\text{Sr}(\text{VO}_3)_6$ (в, г) при 300 (а, в) и 80 К (б, г). Для $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ при 300 К спектры ВФЛ (слева на графике) измерены для длин волн люминесценции, нм: а – 583; б – 550; в – 442. Спектры ФЛ (справа на графике) измерены при возбуждении светом с длиной волны, нм: г – 327; д – 381. При 80 К для спектров ВФЛ, нм: а – 495; б – 620; для спектров ФЛ, нм: в – 262; г – 327; д – 365. Для $\text{K}_4\text{Sr}(\text{VO}_3)_6$ при 300 К для спектров ВФЛ, нм: а – 470; б – 630; в – 550; для спектров ФЛ, нм: г – 350; д – 245. При 80 К для спектров ВФЛ, нм: а – 495; б – 650; в – 565; для спектров ФЛ, нм: г – 355; д – 245

Для пированадатов установлена также зависимость отношения светосумм спектров РЛ, измеренных при 80 и 300 К, от состава пированадата. Максимальным отношением светосумм РЛ, равным 7, обладает $\text{Na}_2\text{MgV}_2\text{O}_7$. Для $\text{K}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ – 4,1, для $\text{Rb}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ и $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ этот параметр составляет величину 1,7. Введенный параметр показывает, что при увеличении ионного

радиуса край области температурного тушения люминесценции этих составов сдвигается в область больших температур.

В спектрах ИКЛ пированадатов, как и в спектрах РЛ, наблюдается красная полоса, проявляющаяся в виде плеча с максимумом при 630 нм. В случае ИКЛ эта полоса выделяется менее явно, что указывает на зависимость возбуждения полос в спектре от вида возбуждения. Уширение спектральных линий при возбуждении импульсным электронным пучком высокой плотности характерно для всех рассматриваемых ванадатных систем.

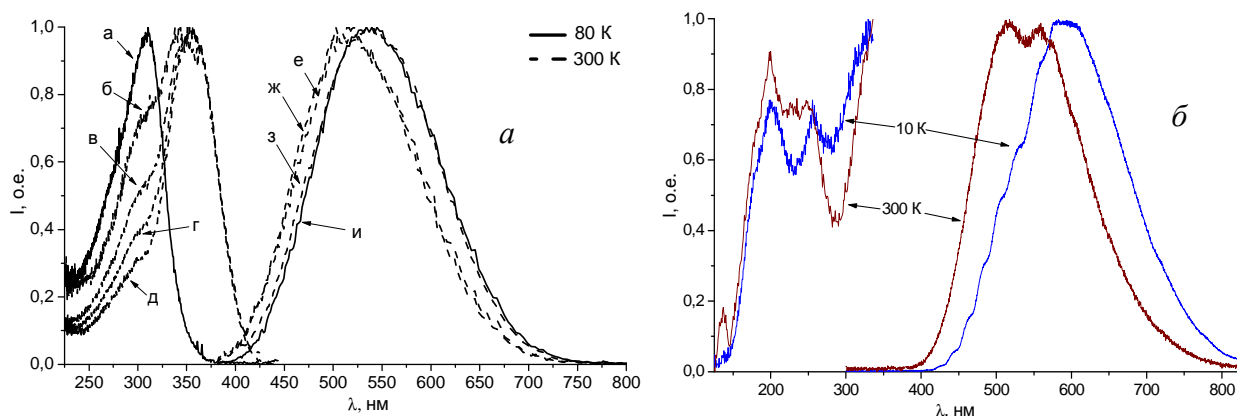


Рис. 2. Типичные спектры двойных пированадатов на примере $K_2MgV_2O_7$ при УФ возбуждении (а) и $Cs_2CaV_2O_7$ при ВУФ возбуждении (б) при различных температурах. Для $K_2MgV_2O_7$ спектры ВФЛ (слева на графике) измерены для длин волн люминесценции, нм: а – 550; б – 430; в – 500; г – 550; д – 635. Спектры ФЛ (справа на графике) измерены при возбуждении светом с длиной волны, нм: е – 260; ж – 295; з – 350; и – 310. Для $Cs_2CaV_2O_7$ при 300 К спектр ВФЛ измерен для полосы 550 нм, а при 10 К спектр ВФЛ измерен для полосы 600 нм. Спектры ФЛ измерены при возбуждении светом с длиной волны 190 нм

Ортованадаты. В рамках работы рассмотрены ранее известные, но слабо изученные двойные ортованадаты вида $KSrVO_4$ и $RbM^{II}VO_4$, где M^{II} – Ca, Sr, Ba. Спектры люминесценции ортованадатов, расположенные в диапазоне 400–800 нм, как и в случае других ванадатов, имеют один пик с несимметричной неэлементарной структурой. Спектральные характеристики двойных ортованадатов зависят от структурных параметров кристаллической решетки и от ионных радиусов катионов. В ванадатах $RbM^{II}VO_4$, где M^{II} – Ca, Sr, Ba, при увеличении ионного радиуса двухвалентного катиона максимум спектра люминесценции изменяется от 515 до 545 нм при 300 К и от 530 до 575 нм при 80 К при фотовозбуждении. Эти сведения свидетельствуют о наличии у ортованадатов красного сдвига спектров ФЛ при понижении температуры, который объясняется, как и в случае других рассматриваемых двойных ванадатов, неэлементарностью спектров свечения. Ширина спектров зависит также от ионного радиуса двухвалентного катиона: при увеличении

радиуса катиона при 300 К ширина спектров увеличивается от 145 до 156 нм, а при 80 К уменьшается от 151 до 141 нм.

В спектрах ВФЛ ортованадатов в ряду $\text{RbM}^{\text{II}}\text{VO}_4$, где M^{II} – Ca, Sr, Ba, отношение интенсивностей полос в низкоэнергетической области спектра (300–400 нм) и в высокоэнергетической области (менее 300 нм) изменяется в зависимости от состава образца. При замещении двухвалентного катиона от Ca до Ba интенсивность высокоэнергетической составляющей спектра ВФЛ приближается к интенсивности спектра в области 300–400 нм.

У ортованадатов отмечена необычная для двойных ванадатов температурная зависимость интенсивности свечения. Если для двойных мета- и пированадатов интенсивность свечения при понижении температуры до 80 К увеличивается на порядок, то для ортованадатов интенсивность ФЛ остается на том же уровне, что и при 300 К, а для некоторых составов уменьшается.

Спектры РЛ ортованадатов при комнатной температуре ($\lambda_{\text{м}}=510\text{--}525$ нм) и температуре жидкого азота ($\lambda_{\text{м}}=510\text{--}550$ нм) показали, что в ряду $\text{RbM}^{\text{II}}\text{VO}_4$, где M^{II} – Ca, Sr, Ba, наблюдается зависимость параметров спектров (λ_{max} , $I_{80\text{K}}/I_{300\text{K}}$, FWHM) от ионного радиуса щелочноземельного металла. Так, при увеличении радиуса катиона положение максимума основной полосы сдвигается в область меньших длин волн.

Самыми яркими образцами среди исследованных двойных ванадатов являются (в порядке уменьшения световыхода) $\text{Cs}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$, $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ и $\text{K}_4\text{Sr}(\text{VO}_3)_6$, световыход которых сравним со световыходом цинк-сульфидных люминофоров.

Сравнительный анализ люминесцентных свойств двойных ванадатов показал, что при увеличении количества связанных между собой через общий ион кислорода $[\text{VO}_4]^{3-}$ групп в структуре двойных ванадатов граница температурного тушения люминесценции сдвигается в область меньших температур, а также уменьшается температурная стойкость соединения.

В четвертой главе описаны результаты экспериментальных исследований процессов светозапасания. Описан модифицированный математический аппарат для анализа кривых ТСЛ с помощью процедуры аппроксимации с применением электронных таблиц. Приведены экспериментальные кривые ТСЛ всех исследуемых составов с разложением на элементарные составляющие.

Для математического описания формы пиков ТСЛ используется одноэлектронная модель (рис. 3). Считается, что все электроны из зоны проводимости при отсутствии их повторного захвата ловушками участвуют в

излучательных процессах. Выход электрона из ловушки осуществляется непосредственно в зону проводимости.

Система (см. рис. 3) характеризуется следующими параметрами: V – суммарная концентрация ионизованных и неионизованных центров свечения; $n(t)$ – концентрация ионизованных центров свечения; I – интенсивность возбуждающего света; $\sigma_{\text{цс}}$ – показатель поглощения возбуждающего света центрами свечения в расчете на один центр; $\sigma_{\text{цс}}I$ – вероятность поглощения кванта света за единицу времени одним центром свечения; β – коэффициент рекомбинации электронов из зоны проводимости с ионизованными центрами; V_1 – полная концентрация центров захвата; n_1 – концентрация электронов на ловушках либо концентрация заполненных ловушек; b – коэффициент захвата электрона; $\omega_1(T)$ – вероятность выхода электрона из ловушки; δ_1 – вероятность локализации электрона на ловушке в единицу времени.

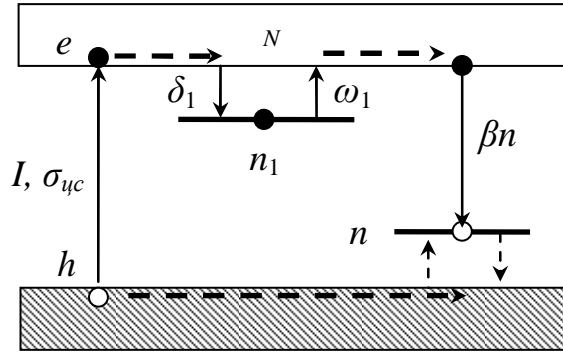


Рис. 3. Одноэлектронная модель ТСЛ для ванадатов

В рамках введенных терминов и обозначений можно составить систему дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \sigma_{\text{цс}}(V - n)I - \beta nN; \\ \frac{dn_1}{dt} = b(V_1 - n_1)N - \omega_1 n_1; \\ \frac{dN}{dt} = \sigma_{\text{цс}}(V - n)I + \omega_1 n_1 - b(V_1 - n_1)N - \beta nN. \end{cases} \quad (1)$$

Решая систему уравнений в аналитическом виде относительно первого уравнения и принимая во внимание, что $\omega_1(T) = \omega_{10} \exp(-\varepsilon/kT)$ (где ω_{10} – частотный фактор, с^{-1} ; k – постоянная Больцмана, $\text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$; ε – глубина ловушки относительно дна зоны проводимости, эВ ; T – температура, К), приходим к выражению

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) + \frac{\delta_1}{\beta} \cdot \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n}\right) = -\frac{\omega_{10}}{c} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT'}} dT', \quad (2)$$

где n_0 – начальная концентрация носителей заряда на ловушке; T_0 – начальная температура нагрева.

Для того чтобы выразить $n(T)$ из трансцендентного уравнения (2), воспользуемся разложением натурального логарифма в ряд Маклорена. Так как дробь $n(T)/n_0$ убывает достаточно быстро, то можно ограничиться первым членом разложения, откуда

$$n(T) = \frac{n_0 A(T)}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(n_0 A(T))^2 + 4\mu n_0}, \quad (3)$$

где $A = 1 - \frac{\mu}{n_0} - \frac{\omega_{10}}{c} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT'}} dT'$. Принимая во внимания, что $J(T) = -\frac{\beta \omega_1 n^2}{\beta n + \delta_1}$ и введя замену $\mu = \delta/\beta$, преобразуем это выражение к виду

$$J(T) = \frac{\omega_{10} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot n(T)^2}{\mu + n(T)}. \quad (4)$$

Подставляя выражение (3) в (4), получаем математическое описание для кривой ТСЛ в общем случае:

$$J(T) = \frac{\omega_{10} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \left[\frac{n_0 \left(1 - \frac{\mu}{n_0} - \frac{\omega_{10}}{c} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT'}} dT' \right)}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(n_0 \left(1 - \frac{\mu}{n_0} - \frac{\omega_{10}}{c} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT'}} dT' \right) \right)^2 + 4\mu n_0} \right]^2}{\mu + \frac{n_0 \left(1 - \frac{\mu}{n_0} - \frac{\omega_{10}}{c} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT'}} dT' \right)}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(n_0 \left(1 - \frac{\mu}{n_0} - \frac{\omega_{10}}{c} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT'}} dT' \right) \right)^2 + 4\mu n_0}}. \quad (5)$$

Для использования такого подхода при компьютерном моделировании процессов ТСЛ удобней использовать не выражение (5), а совокупность выражений (3) и (4). В отличие от других подходов, например Мэя-Партриджа, Мунтони, Рашииди, Чена, Кирша и других, при описании кривой ТСЛ параметр μ в выражении (5) имеет ясный физический смысл и привязан непосредственно к характеристикам центров свечения (ЦС) и центров захвата (ЦЗ). Он показывает, во сколько раз коэффициент рекомбинации меньше коэффициента локализации носителя заряда на ловушке.

Моделированная кривая ТСЛ представлялась в виде суперпозиции элементарных пиков для кинетики затухания ТСЛ первого и второго порядков:

$$J_{teor}(T) = J_\phi + \sum_{i=1}^n J_i(T), \quad (6)$$

где $J_i(T)$ – функция, описывающая форму элементарного пика; J_ϕ – функция, учитывающая фон; n – количество элементарных пиков.

Для оценки близости экспериментальных и теоретических кривых использовали метод наименьших квадратов. В отдельных случаях использовали метод, основанный на учете физических особенностей техники и методов эксперимента. Для повышения скорости вычисления несобственного интеграла использовали приближение второго порядка (интегральная аппроксимация):

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' = \frac{kT^2}{E} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (7)$$

По результатам моделирования кривых ТСЛ в рамках выражения (5) определено, что порядок кинетики процессов в ванадатах близок к единице, параметр μ при этом составляет величину порядка 10^5 . Поэтому для упрощения определения параметров ТСЛ в дальнейшем использовали выражение Китиса для кривых первого порядка:

$$J(T) \cong C \cdot \exp \left[-\frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\left(-\frac{\varepsilon}{kT_M} \right)^3}{\frac{\varepsilon}{kT_M} + 2} \cdot \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^2 \cdot \exp \left(\frac{\varepsilon}{kT_M} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right], \quad (8)$$

где C – константа, имеющая смысл интенсивности пика ТСЛ; T_M – температура в максимуме пика ТСЛ; остальные величины определены ранее. Частотный фактор в этом случае вычисляется как $\omega_0 = \frac{C \cdot \varepsilon}{kT_M} \exp \left(\frac{\varepsilon}{kT_M} \right)$.

В процессе аппроксимации выявлено, что для ряда элементарных пиков частотный фактор имеет нереализуемое малое значение, которое не согласуется с физическим смыслом данного параметра. В связи с этим сделано предположение о существовании квазинепрерывного спектра ловушек, проявляющихся в кривых ТСЛ в виде парциальных полос с непрерывным распределением ловушек в конечном интервале энергий $\Delta E = E_2 - E_1$:

$$J(T) = \frac{n_0 \omega_0}{\Delta E} \cdot \int_{E_1}^{E_2} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\omega_0}{\beta} \frac{kT^2}{E} \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \right] d\varepsilon. \quad (9)$$

Для данного выражения параметры n_0 и ω_0 имеют смысл интегральных характеристик совокупности ловушек, образующих квазинепрерывный спектр.

С использованием описанного выше модифицированного математического аппарата проведен анализ кривых ТСЛ для всех исследованных двойных ванадатов. На рис. 4 и в табл. 2 в качестве примера приведены результаты анализа кривой ТСЛ для соединения $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{VO}_3)_6$.

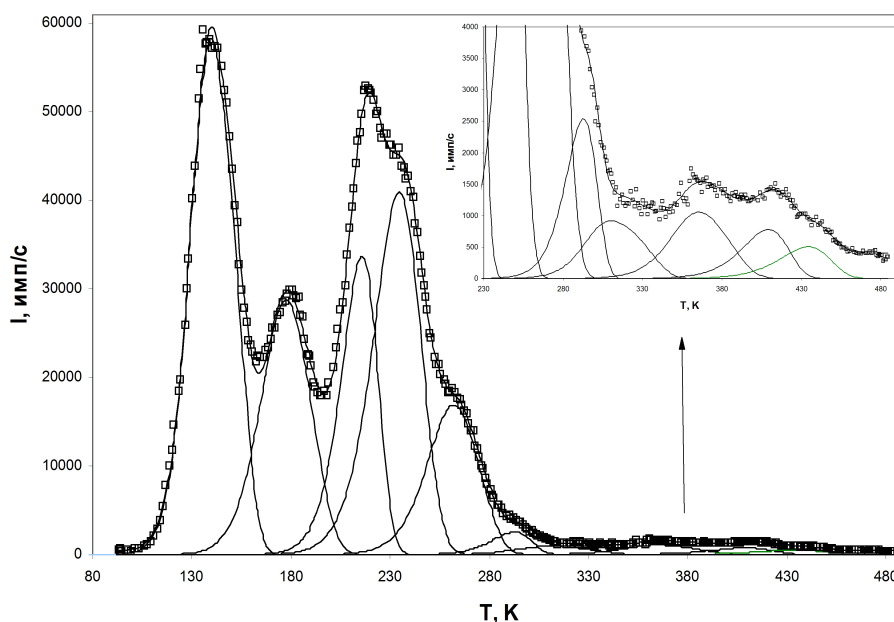


Рис. 4. Кривая ТСЛ соединения $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{VO}_3)_6$

Таблица 2

Характеристики ТСЛ двойного гексаметаванадата $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{VO}_3)_6$

Пар.	T_{\max}								
	141	178	217	236	264	294	366	410	437
E_1	0,20	0,25	0,44	0,42	0,54	0,74	0,83	0,97	1,01
E_2	0,24	0,29	0,46	0,45	0,59	0,74	0,92	0,97	1,01
w_0	$1,80 \cdot 10^6$	$1,00 \cdot 10^6$	$1,24 \cdot 10^9$	$6,20 \cdot 10^7$	$1,54 \cdot 10^9$	$1,47 \cdot 10^{11}$	$1,78 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{10}$	$9,75 \cdot 10^9$
n_0	$5,80 \cdot 10^6$	$3,26 \cdot 10^6$	$2,87 \cdot 10^6$	$4,48 \cdot 10^6$	$2,02 \cdot 10^6$	$2,37 \cdot 10^5$	$1,72 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^5$	$7,56 \cdot 10^4$

В пятой главе представлены результаты квантово-химических расчетов зонной структуры и вакансионных дефектов, модель центров свечения и схема диссипации электронных возбуждений в новых двойных ванадатах.

Расчеты проведены в рамках DFT метода присоединенных проекционных волн. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия между электронами использовалось обобщенно-градиентное приближение в параметризации Пердю, Бурке, Эрнзерхофа. В качестве исходной атомной геометрии двойных ванадатов выбраны первичные данные о структуре, полученные в результате кристаллографических исследований. Непосредственная компьютерная реализация квантово-химических расчетов двойных ванадатов выполнена А. Н. Руденко и А. Л. Ивановским.

При расчете дефекты задавались в виде вакансии атомов кислорода в различных неэквивалентных позициях (рис. 5). Расчет зонной структуры с вакансионными дефектами в катионной подрешетке двойных ванадатов каких-либо значимых отличий от зонной структуры идеальных решеток не выявил.

По результатам расчетов плотности электронных состояний можно сделать следующие выводы: для ванадатов s-элементов валентная зона формируется в основном из 2p-уровней кислорода, зона проводимости состоит

из 3d-уровней ванадия, ширина запрещенной зоны находится в диапазоне от 2,5 до 4,5 эВ в зависимости от соединения. Для ванадатов с d-катионами, таких как $\text{Ag}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{VO}_3)_4$, где M^{II} – Ca, Sr, валентная зона формируется уровнями O2p и Ag4d, а зона проводимости формируется за счет 3d-уровней ванадия, ширина запрещенной зоны составляет порядка 2,2–2,5 эВ. Для цинксодержащих пированадатов уменьшения ширины запрещенной зоны в сравнении с пированадатами s-элементов отмечено не было. Для всех исследованных соединений двойных ванадатов выявлено, что вклад электронных состояний 2p орбиталей ионов кислорода при формировании валентной зоны, находящихся в двух различных неэквивалентных позициях, неодинаков. Из анализа распределения электронной плотности двойных тетраметаванадатов видно, что вклад электронных состояний ионов кислорода, находящихся во второй неэквивалентной позиции (мостиковый кислород), в потолок валентной зоны преобладает над вкладом электронных состояний ионов кислорода в первой позиции (терминальный кислород). Это означает, что при возбуждении ванадатов излучением с различной энергией работают разные части ванадий-кислородных тетраэдров. Такой теоретический результат находит подтверждение в экспериментах. Например, в главе 3 описаны зависимости характеристик спектров возбуждения фотолюминесценции ванадатов от энергии возбуждения.

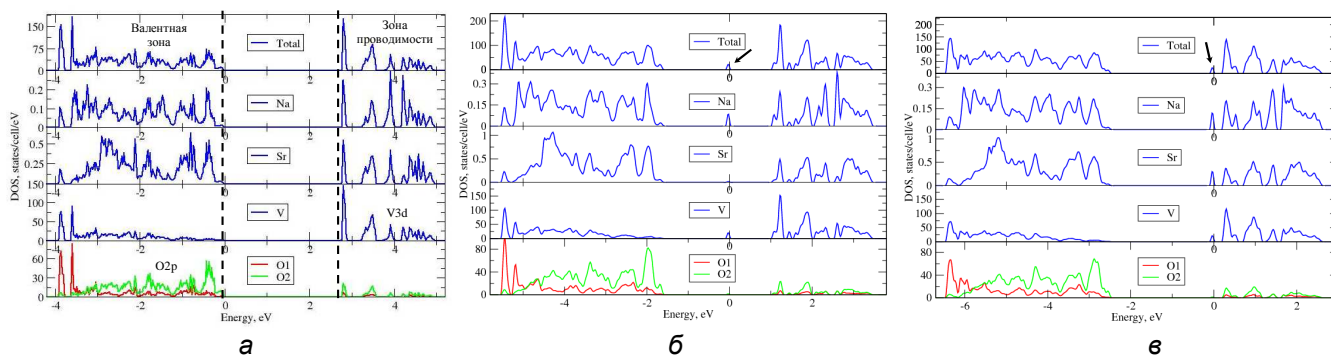


Рис. 5. Плотности электронных состояний в $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ для бездефектной структуры (а), с кислородной вакансией в позиции мостикового кислорода (О1) (б), с кислородной вакансией в позиции терминального кислорода (О2) (в)

Наличие дискретной структуры в валентной зоне и зоне проводимости находит экспериментальное подтверждение в спектрах ВФЛ, представленных в главе 3. Эти полосы могут быть отнесены к переходам зона-зона O 2p→V 3d. Если принять во внимание, что собственная люминесценция в ванадатах связана с возбуждением межзонных переходов, то спектр поглощения (а в случае ванадатов с учетом возбуждения люминесценции «зона-зона» – спектр ВФЛ) может быть получен путем свертки функций распределения электронной плотности в валентной зоне и зоне проводимости:

$$(S_{VB} * S_{CB})(E_n) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} S_{VB}[E_m] \cdot S_{CB}[E_{n-m}], \quad (10)$$

где S_{VB} и S_{CB} – функции распределения электронной плотности в валентной зоне и зоне проводимости; n и m – указатели строк.

Расчет спектров ВФЛ по результатам квантово-химического моделирования приведен на рис. 6 на примере ортованадата RbBaVO_4 . В расчетном спектре видна дискретная структура, проявляющаяся в виде четырех полос возбуждения. УФ-полоса (3,5-4,5 эВ) подтверждена экспериментально. Предсказано наличие трех полос возбуждения в ВУФ-области для RbBaVO_4 .

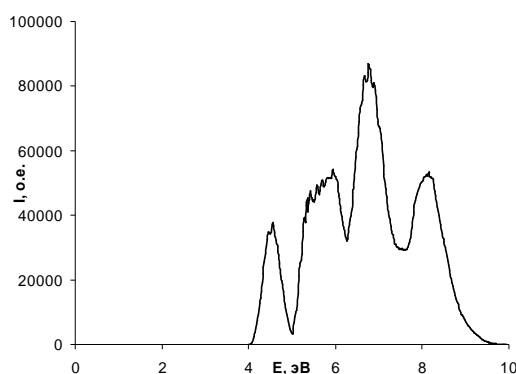


Рис. 6. Теоретически рассчитанные спектры возбуждения люминесценции двойного ортованадата RbBaVO_4

Проведено моделирование радиационных дефектов в двойных ванадатах. На основе анализа литературных сведений выдвинуто предположение об образовании нейтральных кислородных вакансий в различных неэквивалентных позициях. Одним из типов подобных дефектов в ванадатах является вакансия кислорода в позиции мостикового иона между двумя соседними ванадий-кислородными тетраэдрами. Прототипом дефектов такого типа являются кислородно-дефицитные центры в SiO_2 (ODC-центры). В ванадатах появление подобной вакансии вызывает смещение атомов ванадия в её сторону с образованием связи $[\equiv\text{V}-\text{V}\equiv]$. Дефекты подобного типа присущи всем типам двойных ванадатов за исключением двойных ортованадатов в силу особенности их кристаллической структуры. Расчеты ODC-подобного центра проведены на примере тетраметаванадата $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ (см. рис. 5б). В случае вакансии в позиции мостикового кислорода в запрещенной зоне появляются дополнительные электронные состояния на уровне $\sim 1,8$ эВ относительно края валентной зоны. В позиции терминального кислорода электронные состояния появляются вблизи дна зоны проводимости на глубине $\sim 0,1 - 0,3$ эВ.

По результатам расчета выявлено, что за формирование энергетических зон в ванадатах ответственны не только взаимодействия $\text{O}2p-\text{V}3d$, но и

взаимодействия ванадиевых комплексов $[\text{VO}_4]^{3-} - [\text{VO}_4]^{3-}$ между собой. Наиболее явно этот эффект проявляется при сравнении экспериментальных результатов между двойными мета- и ортованадатами.

На основании экспериментальных результатов по люминесценции, результатов квантово-химических исследований, а также на основе анализа существующих моделей центров свечения в ванадатах, представлений о процессах диссипации энергии в этих материалах и анализа литературных сведений о процессах в ванадатах предложена расширенная модель-схема диссипации электронных возбуждений в ванадиевых кристаллофосфорах с учетом процессов светозапасания (рис. 7).

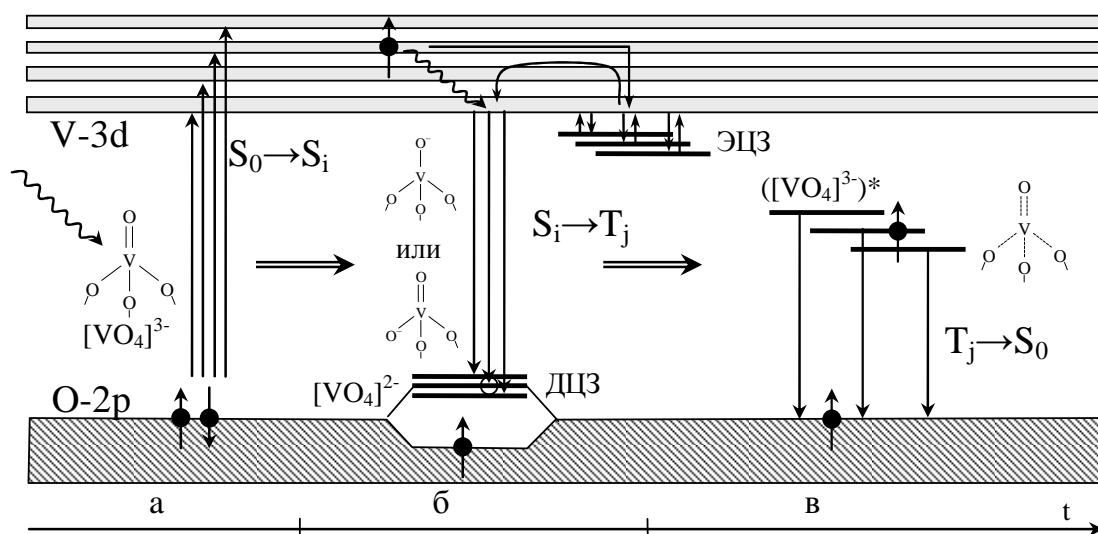


Рис. 7. Схема релаксации электронных возбуждений в ванадатах

Процессы люминесценции в ванадатах условно можно разделить на три этапа: а, б и в. На первом этапе происходит возбуждение ванадий-кислородных группировок, осуществляющееся путем переноса электрона с валентной зоны O2p в зону проводимости V3d (синглет-синглетный перенос заряда «зона-зона» $S_0 \rightarrow S_i$). Возбужденная $[\text{VO}_4]^{3-}$ -группа теряет электрон: $[\text{VO}_4]^{3-} + h\nu \rightarrow [\text{VO}_4]^{2-} + e^-$. При изменении конфигурации $[\text{VO}_4]^{2-}$ -центра происходит локальное уширение запрещенной зоны вследствие расщепления незаполненной 2p-орбитали кислорода. При низких температурах такая конфигурация оказывается стабильной и может существовать достаточно долго. Свободные электроны могут быть либо захвачены дефектами кристаллической решётки в виде кислородных вакансий, либо рекомбинировать с ионизованными $[\text{VO}_4]^{2-}$ -группами. Рекомбинация в данном случае представляет собой безызлучательный процесс с образованием возбужденной ванадий-кислородной группировки в триплетной конфигурации (либо интеркомбинационный синглет-триплетный переход $S \rightarrow T$) вида $[\text{VO}_4]^{2-} + e^- \rightarrow$

→ $([\text{VO}_4]^{3-})^*$. Завершающим этапом (рис. 7, в) является триплет-синглетная релаксация из возбужденного состояния в основное (время жизни возбужденного состояния составляет десятки микросекунд). Такой переход является запрещенным по спину, поэтому должен проявляться в виде люминесценции с длительной кинетикой высвечивания, что и наблюдается экспериментально.

Дополнительно проанализированы и сопоставлены литературные сведения о фотопроводимости и результаты исследований парамагнитных центров методом ЭПР, которые подтверждают корректность предложенной схемы диссипации электронных возбуждений, а также выбранных моделей центров свечения и захвата в ванадатах.

Для предложенной модели O^- центра свечения в ванадатах определены энергетические характеристики в рамках модели Клика-Вильямса-Луцника и построена энергетическая схема (рис. 8) в виде конфигурационных кривых:

$$E_i(r - \rho_i) = E_{0i} + \frac{2\pi^2 c v_i^2 m_0}{h} \cdot 10^{-16} (r - \rho_i)^2, \quad (11)$$

где $i = S_0, S_1, T_1, T_2$ – электронные состояния системы; E_{0i} – их минимальные энергии; ρ_i – равновесное расстояние $\text{V}=\text{O}$; v_i – волновое число колебательной моды (для электронных состояний S_0, S_1, T_1, T_2 равно 964, 1100, 800 и 783 см^{-1} соответственно); m_0 – приведенная масса $\text{V}=\text{O}$; c – скорость света; h – постоянная Планка.

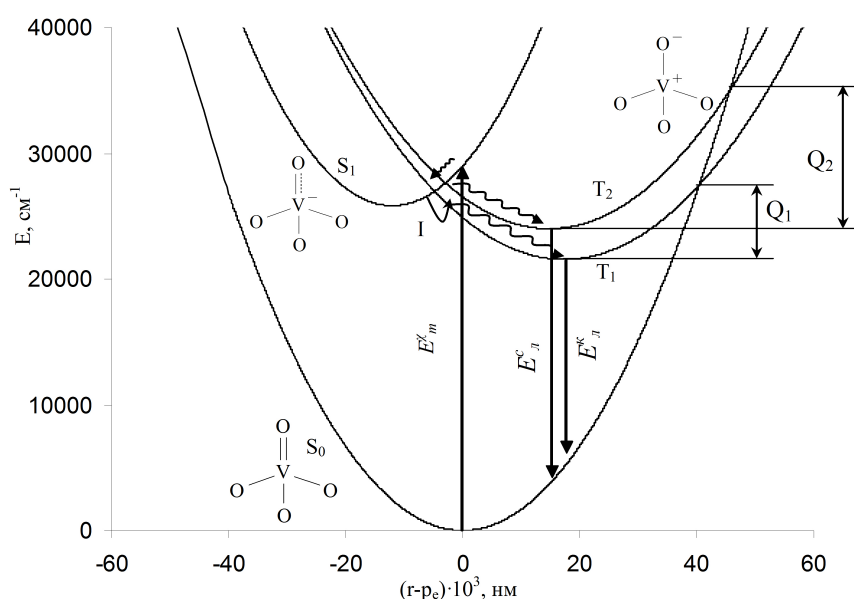


Рис. 8 Энергетическая схема для $[\text{VO}_4]^{3-}$ в приближении гармонического осциллятора: E_m и E_n^i – энергия возбуждения и люминесценции, где $i = s, k$ для синей и красной полос люминесценции; Q_i – энергия активации температурного тушения

Модель позволяет объяснить различную температурную зависимость интенсивности парциальных полос в спектрах люминесценции ванадатов. Предложены модели возможных центров захвата носителей заряда. В ванадатах в процессах ТСЛ могут участвовать как электронные центры захвата (анионные вакансии), так и дырочные центры захвата (O^- -центр при низких температурах).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты диссертационной работы состоят в ниже следующем

1. Измерены, систематизированы и интерпретированы спектры ФЛ, РЛ, ИКЛ, ИЛ и кривые ТСЛ новых, впервые синтезированных и ранее не изученных двойных тетраметавадатов вида $M^I_2Sr(VO_3)_4$ ($M^I = Na, K, Rb, Cs$), $Na_2Ca(VO_3)_4$, $Ag_2M^{II}(VO_3)_4$ (где $M^{II} = Ca, Sr$), двойных гексаметавадатов вида $K_4Sr(VO_3)_6$ и $M^I_4Ba(VO_3)_6$ (где $M^I = K, Rb, Cs$), двойных пированадатов вида $K_2MgV_2O_7$, $M^I_2CaV_2O_7$ (где $M^I = K, Rb, Cs$), $M^I_2ZnV_2O_7$ (где $M^I = Na, K, Rb$) и двойных ортовадатов вида $KSrVO_4$ и $RbM^{II}VO_4$ (где $M^{II} = Ca, Sr, Ba$).

2. Установлено смещение позиции максимума люминесценции новых двойных ванадатов в сторону больших длин волн при понижении температуры. Предложено объяснение эффекта, основанное на гипотезе о неэлементарности полосы свечения и различной температурной зависимости вероятности излучательной релаксации составляющих ее компонент.

3. Обнаружены зависимости интенсивности и позиций максимумов полос люминесценции для новых двойных ванадатов от их состава и кристаллической структуры. Установлено, что при увеличении радиуса одновалентного катиона происходит значительное увеличение световыхода и сдвиг максимума спектра люминесценции в область меньших длин волн.

4. Температурная зависимость световыхода люминесценции новых двойных ванадатов значительно отличается для составов, содержащих связанные друг с другом и обособленные одна от другой ванадий-кислородные группы. У составов с обособленными группами (ортовадаты) температура тушения люминесценции на порядок выше, чем у составов со связанными группами (мета- и пированадаты).

5. Предложены модели центров захвата и модифицированная математическая модель для анализа ТСЛ в новых двойных ванадатах. Рассчитаны основные характеристики центров захвата носителей заряда.

6. Интерпретированы расчеты плотности электронных состояний в рамках метода функционала плотности. Рассчитаны основные характеристики энергетических зон в новых двойных ванадатах. Установлено, что возбуждение

люминесценции ванадатов связано с переносом заряда $O2p \rightarrow V3d$. Проведено квантово-химическое моделирование точечных дефектов вакансионного типа.

7. Предложена расширенная схема диссипации электронных возбуждений в новых двойных ванадатах, учитывающая процессы светозапасания. Предложены модели центров свечения на основе O^- -центров.

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы проф. Б. В. Шульгину, научному консультанту доц. А. Н. Черепанову, проф. В. А. Пустоварову за помощь в проведении экспериментальных исследований; проф. Б. В. Слободину и Л. Л. Сурат за предоставленные аттестованные образцы двойных ванадатов; проф. В. Г. Зубкову за расшифровку кристаллической структуры новых ванадатов.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Патент №2336294 Российская Федерация. Сложный ванадат серебра в качестве люминофора в красной и ближней инфракрасной области свечения и способ его получения / Слободин Б. В., Сурат Л. В., Шульгин Б. В., Черепанов А. Н., Ищенко А. В., Тютюнник А. П. Заявл. 20.10.08 г., опубл. 27.01.08, Бюл. № 29.
2. Термохимические и люминесцентные свойства ванадатов $K_2MgV_2O_7$ и $M_2CaV_2O_7$ ($M=K, Rb, Cs$) / Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Р. Ф. Самигулина, А. В. Ищенко, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, №5. С. 590-597.
3. Термостимулированная люминесценция новых двойных ванадатов / А. В. Ищенко, А. Н. Руденко, А. Н. Черепанов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2010. Вып. 26. С. 125-141.
4. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of pyrovanadates $A_2CaV_2O_7$ ($A = Rb, Cs$) / V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, N. V. Tarakina, I. F. Berger, L. L. Surat, B. V. Slobodin, G. Svensson, B. Forslund, B. V. Shulgin, V. A. Pustovarov, A. V. Ishchenko, A. N. Cherepanov // Solid State Sciences. 2009. Vol. 11. P. 726–732.
5. Термическая стабильность и спектрально-кинетические характеристики двойных ванадатов калия и стронция / Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Р. Ф. Самигуллина, А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 4. С. 478–482.
6. Гексаметаванадаты $M_4^{+}M^{2+}(VO_3)_6$: термическая устойчивость и люминесцентные характеристики / Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, А. В. Ищенко, Р. Ф. Самигуллина, Ф. Г. Нешов // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54, № 10. С. 1618–1625.
7. Термо- и радиолюминесценция гексаметаванадатов / А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, А. Н. Руденко, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, В. А. Пустоваров // Изв. вузов. Физика. 2009. №8/2. С. 46-49.
8. Radioluminescent properties of new double vanadates / A. V. Ischenko, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, B. V. Slobodin, L. L. Surat, T. S. Koroleva // Program and Abstracts of 10 Int. conf. on inorganic scintillators and their industrial application SCINT-2009. Jeju, Korea, 2009. P. 90 (P1-14).
9. Structural, vibrational, electronic, and luminescence properties of the cyclotetrvanadates $A_2M(VO_3)_4$ ($A=Na,Ag$; $M=Ca,Sr$) / V. G. Zubkov, L. L. Surat, A. P. Tyutyunnik, I. F. Berger,

- N. V. Tarakina, B. V. Slobodin, M. V. Kuznetsov, T. A. Denisova, N. A. Zhuravlev, L. A. Perelyaeva, I. V. Baklanova, I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, B. V. Shulgin, A. V. Ishchenko, A. N. Tcherepanov, G. Svensson, B. Forslund, M. Yu. Skripkin* // Physical Review B. Vol. 77, 2008. P. 174113 (1-14).
10. VUV-VIS Spectroscopic Properties of $\text{Rb}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ and KSrVO_4 Vanadates / B. Shulgin, V. Ivanov, V. Pustovarov, A. Tcherepanov, A. Ishchenko, B. Slobodin, L. Surat // Annual Reports-2007: HASYLAB, DESY. Hamburg, 2008. P. 1131-1132.
 11. Структура и люминесценция пированадата рубидия $\text{Rb}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ / В. Г. Зубков, А. П. Тютюнник, И. Ф. Бергер, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Н. В. Таракина, G. Svensson, А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. Вып. 24. С. 63–78.
 12. Спектрально-кинетические характеристики люминофоров на основе двойных ванадатов калия и стронция / А. В. Ищенко, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, А. Н. Черепанов, И. И. Огородников // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. Вып. 24. С. 79–85.
 13. VUV-VIS spectroscopic properties of $\text{Rb}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ and KSrVO_4 vanadates / A. Ishchenko, V. Ivanov, V. Pustovarov, A. Tcherepanov, B. Slobodin, L. Surat, V. Zubkov // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. Вып. 24. С. 227–230.
 14. Люминесценция двойных гексаметаванадатов / А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, Ю. Ю. Упорова, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Б. В. Шульгин, Ф. Г. Нешов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. Вып. 25. С. 136–145.
 15. Ищенко А. В. Кислородно-дефицитный центр в тетраметаванадате $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ / А. В. Ищенко, А. Н. Руденко, А. Н. Черепанов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. Вып. 25. С. 208–214.
 16. Luminescence properties of some new optical materials on the base of fluoride and oxide systems / M. M. Kidibaev, T. S. Koroleva, G. S. Denisov, K. Sharshchev, U. K. Mamytbekov, A. C. Bektashov, B. V. Shulgin, F. G. Neshov, A. N. Tcherepanov, A. V. Ishchenko, Yu. Yu. Uporova, V. D. Zhuravlev, L. V. Ermakova, B. V. Slobodin, L. L. Surat // VI Int. conf. on inorganic materials. 28-30 September 2008. Dresden, Germany, 2008. P. 1-46.
 17. Термолюминесценция двойных гексаметаванадатов / А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат // Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений: тезисы IV Уральского семинара ТТД-2008 (13-14 ноября) с международным участием. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. 128 с.
 18. VUV-VIS spectroscopy of new pyrovanadates / B. V. Shulgin, B. V. Slobodin, L. L. Surat, V. G. Zubkov, V. A. Pustovarov, V. V. Viktorov, A. N. Tcherepanov // Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений: тезисы IV Уральского семинара ТТД-2008 (13-14 ноября) с международным участием. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. 128 с.
 19. Luminescent properties of $\text{M}^{(\text{I})}_2\text{M}^{(\text{II})}(\text{VO}_3)_4$ tetrametavanadates, where $\text{M}^{(\text{I})} = \text{Na, K, Rb, Cs, Ag}$ and $\text{M}^{(\text{II})} = \text{Ca, Sr}$ / A. V. Ishchenko, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, D. V. Raikov, B. V. Slobodin, L. L. Surat, V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, G. Svensson, B. Forslund // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2007. Вып. 23. С. 169–178.
 20. Photo- and radioluminescence of new luminescent materials on the base of tetra and hexametilvanadates of alkali-alkaline-earth elements / V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, I. F. Berger,

- B. V. Slobodin, L. L. Surat, N. V. Tarakina, B. V. Shulgin, A. V. Ischenko, A. N. Tcherepanov, N. S. Mezenina, V. I. Solomonov, O. A. Kaigorodova* // Известия вузов. Физика. 2006. №10. (Приложение.) С. 395–398.
21. Структура и люминесценция ряда новых двойных ванадатов щелочных и щелочноземельных элементов / *В. Г. Зубков, А. П. Тютюнник, И. Ф. Бергер, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Н. В. Таракина, G. Svensson, Б. В. Шульгин, А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, В. И. Соломонов, О. А. Кайгородова* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2006. Вып. 21. С. 121–134.
 22. *Ищенко А. В.* / Автоматизированная установка на основе спектрофотометра ДФС-13 / *А. В. Ищенко, Д. В. Райков* // Материалы конференции, тезисы докладов 12-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. 23 марта 2006г. Новосибирск: НГУ, 2006. С. 717-718.
 23. Кристаллические аспекты и строение новых люминесцентных материалов на основе тетра- и гексаметаванадатов щелочно-щелочноземельных элементов / *В. Г. Зубков, А. П. Тютюнник, И. Ф. Бергер, Б. В. Слободин, Л. Л. Сурат, Н. В. Таракина, Б. В. Шульгин, А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, В. И. Соломонов, О. А. Кайгородова, G. Svensson, B. Forslund* // Тезисы докладов 4-ой национальной кристаллохимической конференции. 26–30 июня 2006г. Черноголовка, 2006. Раздел У-19. С. 66.
 24. Luminescence spectra of some new $M^{(I)}_2M^{(II)}(VO_3)_4$ tetravanadates compounds, where $M^{(I)} = K, Cs, Ag$ and $M^{(II)} = Ca, Sr, Ba$ / *B. V. Slobodin, L. L. Surat, V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, A. V. Ishchenko, V. I. Solomonov, O. A. Kaigorodova, G. Svensson, B. Forslund* // Book of abstracts of 10th Europhysical Conference on Defect in Insulating Materials (EURODIM-2006), 10–14 July 2006, Milano: University of Milano-Bicocca, 2006. P. 301.
 25. Автоматизация установки для измерения спектров фотолюминесценции / *А. В. Ищенко, П. В. Райков, К. В. Ивановских, В. Л. Петров, А. Н. Черепанов, К. О. Хохлов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 181–187.
 26. *Б. В. Шульгин, Б. В. Слободин, В. Г. Зубков, А. В. Ищенко, А. Н. Черепанов, Л. Л. Сурат* Люминесценция двойных ванадатов. Атлас спектров / Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 217 с.

Подписано в печать 08.10.2010

Формат 60×84¹/₁₆

Бумага писчая

Плоская печать

Тираж

Заказ

Редакционно-издательский отдел УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

ООО «Издательство УМЦ УПИ»
620002, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а